

Über das komplexchemische Verhalten
aromatischer Bindungssysteme mit Schwefel
als Heteroatom

Verkürzte Fassung der

INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der Würde eines Doktors der Philosophie
vorgelegt der
Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

KLAUS KAHMANN
aus Lörrach (Deutschland)

1965

Basel
Buchdruckerei Birkhäuser AG.
1965



Über das komplexchemische Verhalten
aromatischer Bindungssysteme mit Schwefel
als Heteroatom

Verkürzte Fassung der

INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der Würde eines Doktors der Philosophie
vorgelegt der
Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

KLAUS KAHMANN
aus Lörrach (Deutschland)

Basel
Buchdruckerei Birkhäuser AG.
1965

Genehmigt von der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
auf Antrag der Herren Proff. Dr. H. ERLÉNMEYER und Dr. S. FALLAB.

Basel, den 16. Februar 1965.

Prof. Dr. H. ANNAHEIM
Dekan

Herrn KLAUS KAHMANN wurde von der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel am 16. Februar 1965 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 16. Februar 1965 genehmigten Inauguraldissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel:

*«Über das komplexchemische Verhalten aromatischer Bindungssysteme
mit Schwefel als Heteroatom»*

kann eingesehen oder entliehen werden:

1. im Anorganischen Institut der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

Schwefel in aromatischen Verbindungen als Ligandatom in Chelatkomplexen¹⁾

Die Frage, ob Sauerstoff oder Schwefel in aromatisch-heterocyclischen Verbindungen befähigt sind, Metallionen komplex zu binden, wurde in den letzten Jahren mehrfach erörtert. Bei der Ausbildung eines Chelatkomplexes, dessen zweiter Zahn ein normales basisches N wäre, könnte ein solches Komplexbildungsvermögen am ehesten beobachtet werden. Einige Verbindungen dieser Art wurden bereits untersucht: Von AL-KOMSER & SEN [2]²⁾ wurde das β -Furfuraldoxim überprüft, wobei die Autoren die ermittelten Messungen mit einer Reihe von Ionen im Sinne einer Chelatkomplexbildung mit O und N als Ligandatom interpretierten. GONICK, FERNELIUS & DOUGLAS [3] haben bei 2-Aminomethylthiophen keine Chelatbildung ermitteln können³⁾. Wir haben bereits früher [1] auf die Fähigkeit des 5-(2'-Pyridyl)-thiazols hingewiesen, mit Fe^{2+} einen gefärbten Komplex zu bilden, der wahrscheinlich als ein Chelatkomplex unter Mitwirkung des Schwefels zu deuten ist⁴⁾. Um mehr Material für eine Erörterung solcher Komplexe zu erhalten, wurden noch weitere Verbindungen dieser Art hergestellt und untersucht.

Im folgenden sei über Versuche mit Thiophenderivaten, die als Chelatbildner in Betracht kommen, berichtet. Auch wurde Thiophen selbst⁵⁾ als Komplexbildner untersucht.

Wir haben versucht, durch das Aufsuchen einer nach MARTELL & CALVIN [5] in einer Reihe von strukturverwandten Verbindungen zu erwartenden Beziehung zwischen den $\text{pK}_{\text{HL}}^{\text{H}}$ - und $\log K_{\text{MeL}}^{\text{Me}}$ -Werten einen Zugang zur Beantwortung der Frage zu finden, ob auch 2-(2'-Thienyl)-pyridin – das mit Fe^{2+} keine Farbreaktion gibt – Chelate bilden kann. Zunächst haben wir das Komplexbildungsvermögen des S-Atoms im 2-(2'-Thienyl)-pyridin (I)⁶⁾ durch Vergleich mit Methyl- α -picolyl-sulfid (II)⁷⁾ einerseits⁸⁾ und mit Pyridin, α -Picolin, β -Picolin, γ -Picolin und 2-Phenylpyridin andererseits in bezug auf Basizität und Komplexbildung mit Ni^{2+} , Cu^{2+} und Zn^{2+} ermittelt.

Mit 2-(2'-Thienyl)-pyridin sind, neben einzähnigen Komplexen mit dem Pyridinstickstoff als Haftstelle, Chelatkomplexe der Struktur III denkbar. Um zu entschei-

1) Vorläufige Mitteilung siehe [1]²⁾.

2) Die Zahlen in eckigen Klammern verweisen auf das Literaturverzeichnis, S. 1762.

3) Die Komplexbildung mit Ag^+ erfolgt hierbei an der NH_2 -Gruppe ohne Beteiligung des Schwefels. Messungen mit Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} und Zn^{2+} konnten nicht durchgeführt werden, da schon vor einer Komplexbildung die Metallhydroxide ausfielen.

4) Über die Komplexbildung von 5-(2'-Pyridyl)-thiazol soll später berichtet werden.

5) In der Literatur sind Komplexe von der Zusammensetzung $\text{Me}(\text{Thiophen})(\text{CO})_x$ [4] und andere Thiophen-Me-Komplexe beschrieben, die jedoch als π -Komplexe aufgefasst werden.

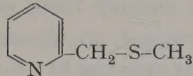
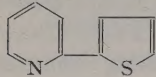
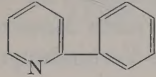
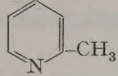
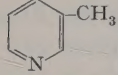
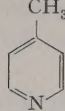
6) Aus Thiophenmagnesiumbromid und Pyridin im Autoklaven.

7) Hergestellt aus 2-Chlormethylpyridin und dem Na-Salz des Methylmercaptans.

8) Über Komplexbildung von Thioäthern siehe z. B. [6].

den, ob sich ein solcher Chelatkomplex III tatsächlich bildet, haben wir die in Tabelle 1 zusammengestellten Aciditäts- und Stabilitäts-Konstanten der Ni^{2+} -, Cu^{2+} - und Zn^{2+} -Komplexe der verschiedenen Liganden potentiometrisch ermittelt.

Tabelle 1. Aciditätskonstanten K_{HL}^H und Stabilitätskonstanten K_{MeL}^{Me} für Ni^{2+} -, Cu^{2+} - und Zn^{2+} -Komplexe der verschiedenen Liganden ($I = 0,1$; $t = 25^\circ$)

Ligand	pK_{HL}^H	$\log K_{MeL}^{Me}$ ¹¹⁾		
		Cu^{2+}	Ni^{2+}	Zn^{2+}
Methyl- α -picolyl-sulfid (II) 	$4,64 \pm 0,01^9)$	3,27	2,06	≤ 1
2-(2'-Thienyl)-pyridin (I) 	$5,59 \pm 0,02^{10)}$	2,58	1,91	1,10
2-Phenylpyridin 	$4,77 \pm 0,02$	1,3	≤ 1	≤ 1
α -Picolin ¹²⁾ 	$6,06 \pm 0,04$	1,3	≤ 1	≤ 1
β -Picolin ¹²⁾ 	$6,00 \pm 0,02$	2,77	1,85	≤ 1
γ -Picolin ¹²⁾ 	$6,18 \pm 0,02$	2,88	2,11	1,40
Pyridin ¹²⁾ 	$5,33 \pm 0,01$	2,54	1,85	1,07

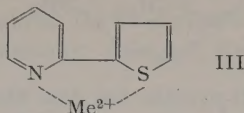
⁹⁾ Die spektrophotometrische Bestimmung ergab $pK_{HL}^H = 4,67 \pm 0,02$ (vgl. exp. Teil).

¹⁰⁾ Die spektrophotometrische Bestimmung ergab $pK_{HL}^H = 5,58 \pm 0,03$ (vgl. exp. Teil).

¹¹⁾ Die angegebenen Resultate sind die Durchschnittswerte mehrerer Titrationsen; die Abweichungen waren in allen Fällen kleiner als 0,1 log-Einheit. Gemessen wurde bei $I = 0,1$ und $t = 25^\circ$.

¹²⁾ Die von den anderen Autoren gefundenen Konstanten von Pyridin [7], α -Picolin [8], β -Picolin [9] und γ -Picolin [10] stimmen mit unseren Ergebnissen sehr gut überein.

Ein Vergleich der Aciditätskonstanten pK_{HL}^H der verschiedenen Liganden mit der des Pyridins zeigt, dass die $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_3$ -Gruppe und der Phenylrest (wohl durch einen $-I$ -Effekt) die Basizität des Pyridinstickstoffes um 0,7 bzw. 0,6 pK-Einheiten



herabsetzen. Bei α -, β - und γ -Picolin hingegen steigt die Basizität um 0,7 (α , β) bzw. 0,8 (γ) pK-Einheiten an (Hyperkonjugation). Der Thiophenrest bewirkt im Gegensatz zum Phenylrest eine Basizitätserhöhung um 0,3 pK-Einheiten.

MARTELL & CALVIN [5] haben mehrere Reihen von Verbindungen auf einen solchen Zusammenhang zwischen Aciditäts- und Komplexstabilitäts-Konstanten überprüft. Sie erhielten innerhalb einer durch die Struktur zusammengehörigen Klasse von Verbindungen eine lineare Abhängigkeit der beiden Grössen, wobei ein charakteristischer Anstieg zu beobachten ist. Die – für die von MARTELL & CALVIN angegebene Methode – entscheidende Beziehung zwischen den pK_{HL}^H -Werten und den $\log K_{MeL}^{\text{Me}}$ -Werten ist aus Figur 1 ersichtlich.

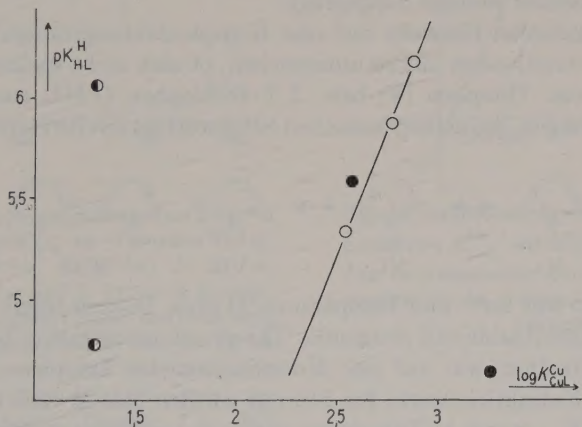
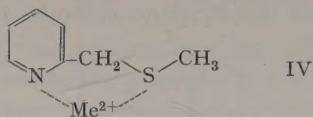


Fig. 1. Beziehung zwischen pK_{HL}^H und $\log K_{CuL}^{Cu}$ – nach MARTELL & CALVIN [5] – für die Cu^{2+} -Komplexe von Pyridin, β -Picolin und γ -Picolin (○), α -Picolin und 2-Phenylpyridin (●) und 2-(2'-Thienyl)-pyridin bzw. Methyl- α -picolyl-sulfid (●)

Die für unsere Reihe gegebene pK-Abhängigkeit der Komplexbildung ist durch die Werte für Pyridin, β -Picolin und γ -Picolin gegeben, die einzähnige Komplexe bilden. Die dadurch festgelegte Gerade zeigt den gleichen Neigungswinkel, wie ihn MARTELL & CALVIN für mehrere Verbindungsgruppen erhalten haben (vgl. [5], Abb. 4. 2). Die Werte für α -Picolin und für Phenylpyridin hingegen liegen weit links von dieser Geraden; ein Befund, der durch sterische Störung der Komplexbildung mit dem hydratisierten Cu^{2+} -Ion zu deuten ist. Der Wert für Methyl- α -picolyl-sulfid liegt stark rechts von der Geraden, was durch die mit Sicherheit zu erwartende

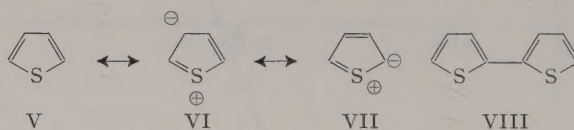
Chelatkomplexbildung erklärt wird (IV)¹³. Der aliphatisch gebundene Schwefel ersetzt also ein Hydratwasser des Cu^{2+} -Ions unter Energiegewinn.



Der Wert für 2-(2'-Thienyl)-pyridin, bei dem ähnlich wie bei Phenylpyridin und α -Picolin eine sterische Störung der Komplexbildung mit dem hydratisierten Cu^{2+} durch den Thienyrling zu erwarten wäre, ist nun, gegenüber der Gruppe der sterisch gestörten Komplexbildner, stark nach rechts verschoben, was wohl einer Chelatbildung zugeschrieben werden muss. Der Schwefel des Thienylrestes vermag, im Gegensatz zu dem Phenylrest, ein H_2O der Koordinationshülle des Cu^{2+} zu ersetzen. Der durch die Konstanten der 2-(2'-Thienyl)-pyridin-Verbindung gegebene Wert kommt in den Bereich der durch Pyridin, β -Picolin und γ -Picolin gegebenen Geraden zu liegen. Dies ist ein Hinweis dafür, dass die Koordination des aromatischen Schwefels – im Vergleich mit dem zweiten N im 2,2'-Bipyridin – sehr schwach ist, d. h. dass das S-Atom ungefähr gleich stark gebunden wird wie Wasser¹⁴.

Für die weniger stabilen Ni^{2+} - und Zn^{2+} -Komplexe mit den verschiedenen Liganden gilt dasselbe wie für die Cu^{2+} -Komplexe, jedoch sind hier die Stabilitätsunterschiede im allgemeinen weniger ausgeprägt.

Die damit gegebenen Hinweise auf eine Komplexbildungsfähigkeit des aromatischen Schwefels veranlassten uns zu untersuchen, ob sich nicht spektrophotometrisch Cu^{2+} -Komplexe von Thiophen (V) bzw. 2,2'-Bithiophen (VIII) nachweisen lassen, also von Verbindungen, die keinen basischen Stickstoff als zweite Haftstelle aufweisen.



Bei Messungen mit Cu^{2+} und Thiophen in 90-proz. Dioxan zeigte sich eine Änderung der Absorptionsbande mit steigender Thiophenkonzentration bei gleichbleibender Cu^{2+} -Konzentration, was auf eine Koordination des Thiophens schliessen lässt (Fig. 2a)¹⁵. Die Extinktionswerte bei 310 $\text{m}\mu$ wurden nun in üblicher Weise durch Auftragen von $1/E_{310}$ gegen $1/[\text{Thiophen}]$ graphisch ausgewertet (Fig. 2b). Die so erhaltenen Werte liegen auf einer Geraden, was das Vorliegen eines 1:1-Komplexes bestätigt. Die Stabilitätskonstante ergibt sich zu $\log K_{\text{CuL}}^{\text{Cu}} = 0,33$.

¹³) Spektrophotometrische Untersuchungen nach der Methode der kontinuierlichen Variation zeigen, dass mit Cu^{2+} ein 1:2-Komplex gebildet wird, was ebenfalls für die Ausbildung eines Chelates spricht.

¹⁴) Dass die Komplexbildung dieser Verbindung mit Fe^{2+} nicht wie beim 5-(2'-Pyridyl)-thiazol zu einem im Sichtbaren absorbierenden Komplex führt, ist dadurch bedingt, dass erst durch die Einführung des N-Atoms – wie dies auch im Dipolmoment der beiden Ringsysteme (Thiophen: 0,6 D [11], Thiazol: 1,64 D [12]) zum Ausdruck kommt – ein π -Akzeptor-System mit hinreichender Fähigkeit zur Charge-Transfer-Wechselwirkung mit dem Metallion gegeben ist.

¹⁵) Die Ionenstärke konnte mit NaClO_4 nicht auf 0,1M gebracht werden, da Niederschläge auftraten. Aus demselben Grunde konnte weder die Thiophen- noch die Cu^{2+} -Konzentration weiter erhöht werden.

Unsere Versuche, 2,2'-Bithiophen- Cu^{2+} -Komplexe nachzuweisen, verliefen negativ. 75-proz. Dioxanlösungen, die an 2,2'-Bithiophen 0,2M und an $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ 10^{-2}M waren, zeigten keine Änderungen im Absorptionsspektrum im Vergleich mit Lösungen, die nur 2,2'-Bithiophen bzw. $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ enthielten. Dass sich ein Cu^{2+} -2,2'-Bithiophen-Chelatkomplex, wie er in Analogie zu III zu erwarten gewesen wäre, nicht ausbildet, wird verständlich, wenn man annimmt, dass 2,2'-Bithiophen in Lösungen – ebenso

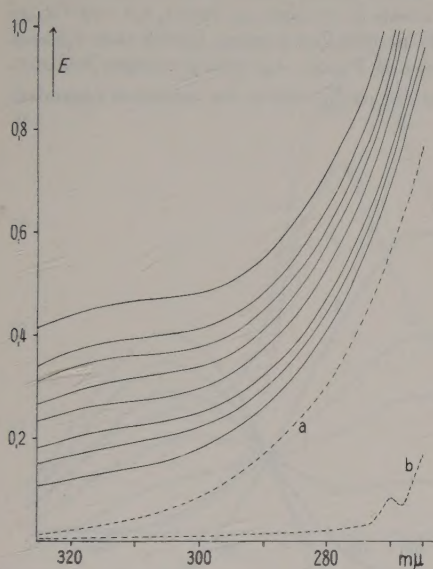


Fig. 2a. UV.-Absorptionsspektren einer $2 \cdot 10^{-2}\text{M}$ Lösung von $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ in Thiophen 0,1M; $8 \cdot 10^{-2}\text{M}$; $7 \cdot 10^{-2}\text{M}$; $6 \cdot 10^{-2}\text{M}$; $5 \cdot 10^{-2}\text{M}$; $4 \cdot 10^{-2}\text{M}$; $3 \cdot 10^{-2}\text{M}$ und $2 \cdot 10^{-2}\text{M}$ in 90-proz. Dioxan (durchgezogene Linien: von oben nach unten). Ferner Absorption a) von $2 \cdot 10^{-2}\text{M}$ $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ und b) von 0,1M Thiophen, je in 90-proz. Dioxan (1-cm-Quarzküvetten; gemessen gegen 90-proz. Dioxan; $t = 25^\circ$)

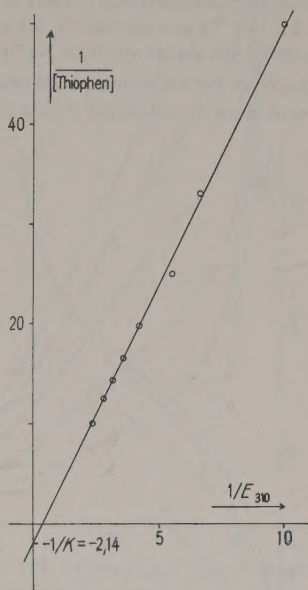
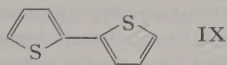


Fig. 2b. Graphische Ermittlung der Stabilitätskonstanten $K_{\text{CuL}}^{\text{Cu}}$ mit Hilfe der Messungen von Fig. 2a (ausgewertet bei $310\text{m}\mu$; die E-Werte wurden für die geringe $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ -Absorption korrigiert)

wie in der Dampfphase [13] – nicht planar vorliegt und dass sich die beiden S-Atome auf Grund ihrer δ^+ -Ladungen (vgl. VI und VII) [14] in «trans»-Stellung zueinander befinden (Annäherung an Struktur IX).



Zur Ausbildung eines Chelatkomplexes müssten die beiden Schwefelatome in «cis»-Stellung gebracht werden; die hierfür notwendige Energie kann durch die Chelat-Komplexbildung offenbar nicht aufgebracht werden. Infolge der sterischen Hinderung durch den zweiten Ring wird jedoch, wie beim 2-Phenylpyridin bzw. α -Picolin, auch die Ausbildung eines einzähnigen Komplexes erschwert.

Unsere Ergebnisse zeigen also, dass ein aromatisch gebundenes S-Atom sehr wohl als Haftstelle in einzähnigen Komplexen wie auch in Chelatkomplexen dienen kann, wenn die sterischen Voraussetzungen dazu gegeben sind.

Experimenteller Teil

A. Messungen. – a. Bestimmung der Aciditätskonstanten pK_{HL}^H

a) *Potentiometrisch*: Sämtliche untersuchten Substanzen sind schwache Basen, die in wässriger Lösung potentiometrisch titriert werden können. Jeweils 20 ml einer an $HClO_4$ $4,5 \cdot 10^{-3} M$, an Ligand $2,5 \cdot 10^{-3} M$ und an $NaClO_4$ $0,1 M$ Lösung, sowie 20 ml derselben Lösung, jedoch ohne Ligand, wurden unter Stickstoff mit $0,1 N$ NaOH titriert¹⁶⁾ (siehe z. B. Fig. 3). Aus dem jeweiligen Neutralisationsgrad für verschiedene pH-Werte ermittelten wir die pK_{HL}^H -Werte der einzelnen Liganden, bei 25° und einer Ionenstärke $I = 0,1$ (Tab. 1).

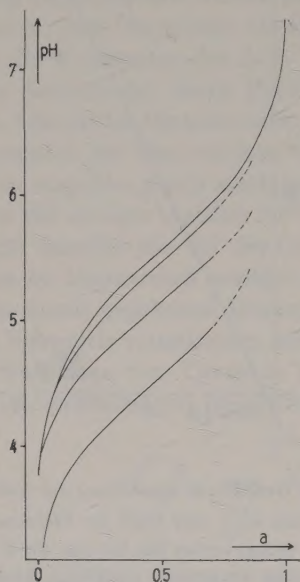


Fig. 3. Neutralisationsgrad a einer $2,5 \cdot 10^{-3} M$ wässrigen 2-(2'-Thienyl)-pyridin-Lösung, allein bzw. in Gegenwart von Zn^{2+} , Ni^{2+} und Cu^{2+} , je $2,4 \cdot 10^{-2} M$ (von oben nach unten), in Abhängigkeit vom pH ($I = 0,1$; $t = 25^\circ$)

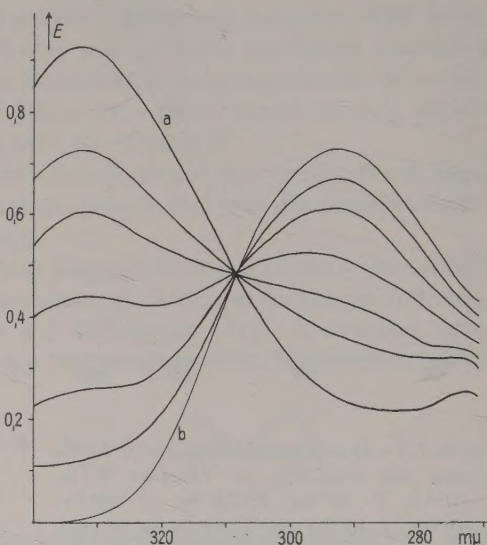


Fig. 4. UV.-Absorption einer $6 \cdot 10^{-5} M$ wässrigen Lösung von 2-(2'-Thienyl)-pyridin bei pH 2,5; 5,03; 5,40; 5,61; 5,98; 6,45 und 8,38 (von a nach b; 1-cm-Quarzküvetten; $I = 0,1$; $t = 25^\circ$)

b) *Spektrophotometrisch*: Die pK_{HL}^H -Werte für 2-(2'-Thienyl)-pyridin (I) und für Methyl- α -picolyl-sulfid (II) bestimmten wir ausserdem noch spektrophotometrisch¹⁷⁾. Figur 4 zeigt das UV.-Absorptionsspektrum von I in der protonierten Form LH^+ (Kurve a) und in der deprotonierten Form L (Kurve b). Für die Bestimmung der Aciditätskonstanten wurde die Änderung des Spektrums in Abhängigkeit vom pH-Wert bei $332 m\mu$ und bei $293 m\mu$ benutzt, und damit die Konzentrationsverhältnisse L/HL durch Interpolation ermittelt.

Figur 5a zeigt das Spektrum von Methyl- α -picolyl-sulfid, ebenfalls in der protonierten (a) und der deprotonierten Form (b). Ausgewertet wurde hier die Schulter bei $290 m\mu$ (Fig. 5b), in der vorher angegebenen Weise.

¹⁶⁾ Die potentiometrischen Messungen wurden mit Hilfe eines METROHM-Potentiographen E 336 durchgeführt.

¹⁷⁾ Die UV.-Absorptionsspektren wurden auf einem BECKMAN-Spektrophotometer DB aufgenommen.

In guter Übereinstimmung mit den potentiometrisch ermittelten Werten (Tab. 1) fanden wir bei $I = 0,1$ und $t = 25^\circ$ für 2-(2'-Thienyl)-pyridin $pK_{HL}^H = 5,58 \pm 0,03$, und für Methyl- α -picolyl-sulfid $pK_{HL}^H = 4,67 \pm 0,02$; diese Werte sind damit durch zwei voneinander unabhängige Methoden gut gesichert.

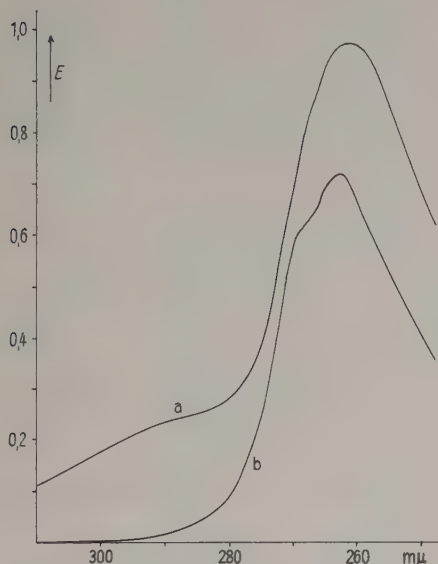


Fig. 5a. UV.-Absorption einer $2 \cdot 10^{-4} M$ wässrigen Methyl- α -picolyl-sulfid-Lösung: a) protoniert (pH 2,0), bzw. b) deprotoniert (pH 7,0) (1-cm-Quarzküvetten)

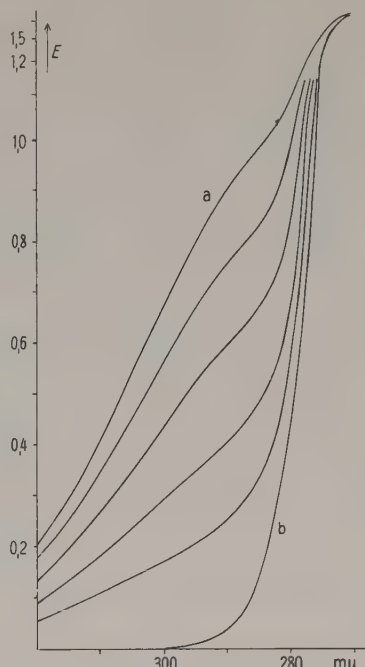


Fig. 5b. UV.-Absorption einer $7 \cdot 10^{-4} M$ wässrigen Lösung von Methyl- α -picolyl-sulfid bei pH 1,5; 4,00; 4,44; 4,82; 5,21 und 7,14 (von a nach b; 1-cm-Quarzküvetten; $I = 0,1$; $t = 25^\circ$)

2. *Potentiometrische Bestimmung der Komplex-Gleichgewichtskonstanten:* Wird in den unter 1a beschriebenen Lösungen ein Teil des $NaClO_4$ durch $Me(ClO_4)_2$ ersetzt (unter Einhaltung von $I = 0,1$ und bei 22°), so wird durch Komplexbildung das Puffergebiet gegenüber dem freien Liganden gesenkt (siehe z.B. Fig. 3).

Bei der Auswertung der Titrationskurven mit Hilfe der Hydrolysenkurven der entsprechenden Metallionen erhält man die diesen gesenkten Puffergebieten entsprechenden pK_a' -Werte (Tab. 2). Mit Hilfe der Gleichung

$$K_{MeL}^{Me} = \frac{[MeL]}{[Me^{2+}][L]} = \frac{K_a' - K_{HL}^H}{K_{HL}^H \cdot [Me_{tot}^{2+}]},$$

welche bei genügend grossem Metallionen-Überschuss gilt, lassen sich die Stabilitätskonstanten der 1:1-Komplexe berechnen (Tab. 1 und 2).

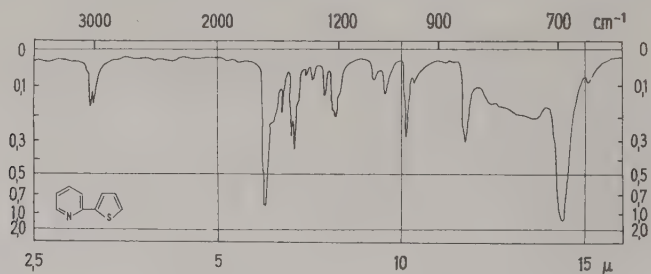
3. *Reagenzien:* Herstellung von I und II siehe unter B. 2-Phenylpyridin wurde nach VOGEL [15] und 2,2'-Bithiophen nach WYNBERG & LOGOTHETIS [16] synthetisiert. Pyridin, α -Picolin, β -Picolin, γ -Picolin, Thiophen und die Metallperchlorate wurden von der Fa. FLUKA AG, Buchs, bezogen; die Pyridinderivate und Thiophen wurden über eine Kolonne destilliert. Der Metallgehalt der $Me(ClO_4)_2$ -Stammlösungen wurde mit Hilfe von Komplexon III acidimetrisch bestimmt¹⁸⁾.

¹⁸⁾ Ähnlich wie bei SCHWARZENBACH & BIEDERMANN [17].

Tabelle 2. Stabilitätskonstanten K_{MeL}^{Me} mit den zugehörigen $[Me^{2+}]$ und K_a' -Werten für Cu^{2+} , Ni^{2+} und Zn^{2+} -Komplexe der verschiedenen Liganden ($I = 0,1$; $t = 25^\circ$)

Ligand	pK_{HL}^H	Me^{2+}	$[Me^{2+}]$	pK_a'	$\log K_{MeL}^{Me}$
Methyl- α -picolyl-sulfid	$4,64 \pm 0,01$	Cu^{2+}	$2,43 \cdot 10^{-2}$	$2,95 \pm 0,01$	3,27
		Ni^{2+}	$2,46 \cdot 10^{-2}$	$4,06 \pm 0,01$	2,06
		Zn^{2+}	$2,41 \cdot 10^{-2}$	$4,55 \pm 0,01$	≤ 1
2-(2'-Thienyl)-pyridin	$5,59 \pm 0,02$	Cu^{2+}	$2,43 \cdot 10^{-2}$	$4,58 \pm 0,01$	2,58
		Ni^{2+}	$2,46 \cdot 10^{-2}$	$5,08 \pm 0,06$	1,91
		Zn^{2+}	$2,41 \cdot 10^{-2}$	$5,46 \pm 0,02$	1,10
2-Phenylpyridin	$4,77 \pm 0,02$	Cu^{2+}	$2,43 \cdot 10^{-2}$	$4,59 \pm 0,02$	1,3
		Ni^{2+}	$2,46 \cdot 10^{-2}$	$4,72 \pm 0,01$	≤ 1
		Zn^{2+}	$2,41 \cdot 10^{-2}$	$4,75 \pm 0,01$	≤ 1
α -Picolin	$6,06 \pm 0,04$	Cu^{2+}	$2,43 \cdot 10^{-2}$	$5,81 \pm 0,05$	1,3
		Ni^{2+}	$2,46 \cdot 10^{-2}$	$6,00 \pm 0,02$	≤ 1
		Zn^{2+}	$2,41 \cdot 10^{-2}$	$5,99 \pm 0,02$	≤ 1
β -Picolin	$6,00 \pm 0,02$	Cu^{2+}	$2,43 \cdot 10^{-2}$	$4,81 \pm 0,02$	2,77
		Ni^{2+}	$2,46 \cdot 10^{-2}$	$5,56 \pm 0,02$	1,85
		Zn^{2+}	$2,41 \cdot 10^{-2}$	$6,00 \pm 0,04$	≤ 1
γ -Picolin	$6,18 \pm 0,02$	Cu^{2+}	$2,43 \cdot 10^{-2}$	$4,88 \pm 0,02$	2,88
		Ni^{2+}	$2,46 \cdot 10^{-2}$	$5,55 \pm 0,03$	2,11
		Zn^{2+}	$2,41 \cdot 10^{-2}$	$5,97 \pm 0,02$	1,40
Pyridin	$5,33 \pm 0,01$	Cu^{2+}	$2,43 \cdot 10^{-2}$	$4,34 \pm 0,02$	2,54
		Ni^{2+}	$2,46 \cdot 10^{-2}$	$4,89 \pm 0,04$	1,85
		Zn^{2+}	$2,41 \cdot 10^{-2}$	$5,21 \pm 0,02$	1,07

B. Synthesen. – 1. 2-(2'-Thienyl)-pyridin (I): Aus 50 g 2-Bromthiophen (0,3 Mol) in 100 ml abs. Äther und 8 g Magnesium in 200 ml abs. Äther wurde nach der üblichen Methode Thienylmagnesiumbromid hergestellt [18]. Die vom nicht umgesetzten Magnesium durch Filtration unter N_2 befreite Lösung wurde unter Eiskühlung zu 23 ml abs. Pyridin (0,39 Mol) in 150 ml abs. Äther gegeben, wobei sich ein weisser Niederschlag bildete. Dieses Gemisch wurde in einem Autoklaven in 3 Std. auf 160° aufgeheizt und 11 Std. bei dieser Temperatur belassen. Nach dem Abkühlen wurde das dunkelbraune Gemisch unter Kühlung mit konz. NH_4Cl -Lösung hydrolysiert und dann mit Äther extrahiert. – Nach Abdestillieren des Äthers wurde das nicht umgesetzte Pyridin im Vakuum entfernt. Der Rückstand (5,2 g; 9,7% d. Th. bezogen auf 2-Bromthiophen) erstarrte beim Abkühlen. Er wurde mit siedendem Petroläther extrahiert, aus dem I in gelblichweissen Kristallen

Fig. 6. IR-Spektrum von 2-(2'-Thienyl)-pyridin in CCl_4 (10-proz. Lösung; NaCl-Küvetten; Schichtdicke 0,1 mm)

erhalten wurde, die aus Petroläther umkristallisiert und im Vakuum bei 50°/13 Torr sublimiert wurden. Smp. 90–91°; IR.-Spektrum¹⁹⁾ siehe Fig. 6.

C_9H_7NS	Ber. C 67,05	H 4,38	N 8,69	S 19,89%
Gef. „	66,85	„ 4,41	„ 8,67	„ 19,75%

2. *Methyl- α -picolyl-sulfid (II)*: Zu einer Mischung von 10 g Methylmercaptan (0,2 Mol) in 100 ml Äthanol und 8,4 g NaOH (0,2 Mol) in 50 ml Wasser tropfte man langsam unter Eiskühlung 34 g 2-Chlormethylpyridin-hydrochlorid (0,2 Mol) in 100 ml Äthanol, ebenfalls neutralisiert mit 8,4 g NaOH in 50 ml Wasser. Das Gemisch wurde 2 Std. unter Rückfluss gekocht und 4 Std. bei Raumtemperatur gerührt, anschliessend wurde im Rotationsverdampfer der Alkohol entfernt und der Rückstand (zwei Schichten) mit Äther extrahiert. Die Ätherrückstände wurden im Vakuum destilliert. Bei 100–105°/17 Torr destillierten 23,5 g II (85% bez. auf 2-Chlormethylpyridin-hydrochlorid) als wasserhelle Flüssigkeit, $d = 1,08$ bei 22°. (IR.-Spektrum¹⁹⁾ siehe Fig. 7.)

Das Pikrat von II wurde in der üblichen Weise dargestellt: Smp. 98–99°.

$C_{13}H_{12}O_7N_4S$	Ber. C 42,39	H 3,28	N 15,21	S 8,71%
Gef. „	42,63	„ 3,39	„ 15,38	„ 9,00%

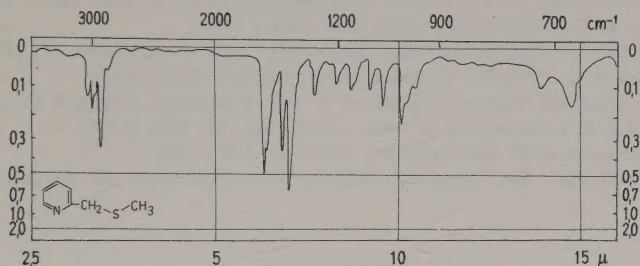


Fig. 7. IR.-Spektrum von Methyl- α -picolyl-sulfid in CCl_4 (10-proz. Lösung; NaCl-Küvetten; Schichtdicke 0,1 mm)

Dem mikroanalytischen Laboratorium der CIBA-AKTIENGESELLSCHAFT (Dres. H. GYSEL und W. PADOWETZ) danken wir für die Ausführungen der Elementaranalysen. Herrn Dr. E. CLASS sind wir für die Ratschläge bei den präparativen Arbeiten zu grossem Dank verpflichtet. Ferner gilt unser Dank den Herren Dres. H. BRINTZINGER und B. PRIJS für wesentliche Anregungen und ihre Mithilfe bei der Abfassung dieser Publikation.

SUMMARY

The hitherto unknown compounds 2-(2'-thienyl)-pyridine and methyl α -picolyl sulphide have been synthesized. The stability constants of Ni^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} complexes with these two substances and with pyridine, α -picoline, β -picoline, γ -picoline, and 2-phenylpyridine have been measured and are discussed. Evidence for the coordination of the sulphur atom in methyl α -picolyl sulphide as well as in the aromatic 2-(2'-thienyl)-pyridine is given. It is also shown that thiophene is able to coordinate to Cu^{2+} .

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] K. KAHMANN, E. CLASS & H. ERLÉNMEYER, *Experientia* **20**, 297 (1964).
- [2] K. M. J. AL-KOMSER & B. SEN, *Inorg. Chemistry* **2**, 1219 (1963).
- [3] E. GONICK, W. C. FERNELIUS & B. E. DOUGLAS, *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 5253 (1954).
- [4] J. P. GOL'DSHTAIN, E. N. GUR'YANOVA & K. A. KOCHESHKOV, *Ž. obšč. Chim.* **32**, 317 (1962); J. P. GOL'DSHTAIN, Z. F. IL'ICHEVA, N. A. SLOVOKHOTOVA, E. N. GUR'YANOVA & K. A. KOCHESHKOV, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **144**, 788 (1962); E. O. FISCHER, K. ÖFELE, H. ESSLER, W. FRÖHLICH, J. P. MORTENSEN & W. SEMMLINGER, *Z. Naturforsch.* **13b**, 458 (1958); E. O. FISCHER & K. ÖFELE, *Chem. Ber.* **91**, 2395 (1958); R. BURTON, M. L. H. GREEN, E. W. ABEL & G. WILKINSON, *Chemistry & Ind.* **1958**, 1592.

¹⁹⁾ Aufgenommen mit einem BECKMAN IR 8.

- [5] A. E. MARTELL & M. CALVIN, Die Chemie der Metallchelate-Verbindungen, S. 143, Verlag Chemie, Weinheim 1958.
- [6] L. TSCHUGAEFF, Ber. deutsch. chem. Ges. 41, 2222 (1908); G. T. MORGAN, S. R. CARTER & W. F. HARRISON, J. chem. Soc. 127, 1917 (1925); F. P. J. DWYER & F. LIONS, J. Amer. chem. Soc. 72, 1545 (1950); E. GONICK, W. C. FERNELIUS & B. E. DOUGLAS, *ibid.* 76, 4671 (1954).
- [7] J. BJERRUM, Chem. Reviews 46, 381 (1950); J. BJERRUM & E. J. NIELSEN, Acta chem. scand. 2, 316 (1948); R. J. BRUEHLMANN & F. H. VERHOEK, J. Amer. chem. Soc. 70, 1401 (1948); A. GERO & J. J. MARKHAM, J. org. Chemistry 16, 1835 (1951).
- [8] H. C. BROWN & X. R. MIHM, J. Amer. chem. Soc. 77, 1723 (1955); C. COLUMBIC & M. ORCHIN, J. Amer. chem. Soc. 72, 4145 (1950).
- [9] R. K. MURMANN & F. BASOLO, J. Amer. chem. Soc. 77, 3484 (1955); H. H. JAFFÉ & G. O. DOAK *ibid.* 77, 4441 (1955).
- [10] N. IKEKAWA, Y. SATO & T. MAEDA, Pharm. Bull. (Tokyo) 2, 205 (1954) (Chem. Abstr. 50, 994e (1956)).
- [11] R. KESWANI & H. FREISER, J. Amer. chem. Soc. 71, 218 (1949); H. DE VRIES ROBLES, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 58, 111 (1939); H. ERLIENMEYER & M. LEO, Helv. 16, 1381 (1933).
- [12] K. A. JENSEN & A. FRIEDINGER, Chem. Zbl. 1944 I, 416.
- [13] A. ALMENNINGEN, O. BASTIANSEN & P. SVENDSAS, Acta chem. scand. 12, 1671 (1958).
- [14] V. SCHOMAKER & L. PAULING, J. Amer. chem. Soc. 61, 1769 (1939).
- [15] A. I. VOGEL, Practical Organic Chemistry, S. 931, Longmans, Green & Co., London 1959.
- [16] H. WYNBERG & A. LOGOTHETIS, J. Amer. chem. Soc. 78, 1958 (1956).
- [17] G. SCHWARZENBACH & W. BIEDERMANN, Helv. 31, 459 (1948).
- [18] I. HIRAO, J. pharmac. Soc. Japan 73, 1023 (1953) (Chem. Abstr. 48, 10724b (1954)).

Curriculum vitae

Am 3. September 1938 wurde ich, KLAUS KAHMANN, als Sohn des Theo Kahmann und seiner Frau Gerda, geborene Doppler, in Brombach bei Lörrach, Deutschland, geboren. Vom Herbst 1944 bis Januar 1948 besuchte ich die Primarschule in Brombach und wechselte dann an das Hans-Thoma-Gymnasium in Lörrach über, wo ich im Frühjahr 1957 die Reifeprüfung bestand.

Im Sommersemester 1957 begann ich das Studium der Chemie an der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel. Im Laufe meines Studienganges bestand ich die Nebenfachexamen in den Fächern Pharmakologie, physikalische Chemie und Botanik sowie die Vorexamen in anorganischer Chemie, organischer Chemie und Farbenchemie.

Während des Wintersemesters 1960/61 war ich vom Besuch der Vorlesungen und Praktika dispensiert. Ich befand mich während dieser Zeit in Ahwaz (Iran), wo ich an der medizinischen Fakultät der Gondi Shapoor University die Stelle eines Unterrichtsassistenten in den Fächern Chemie, Biochemie und Physik inne hatte.

Im Sommersemester 1961 nahm ich mein Studium an der Universität Basel wieder auf und begann im Sommersemester 1962 mit der Arbeit «Über das komplexchemische Verhalten aromatischer Bindungssysteme mit Schwefel als Heteroatom» unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Erlenmeyer, die ich im Januar 1965 abschliessen konnte.

